

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 0A 99368/MF	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 03433	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/12/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 08/12/1999
Déposant L'OREAL		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 5 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégi**,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☒ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégi est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

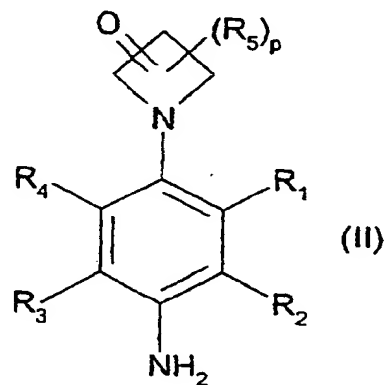
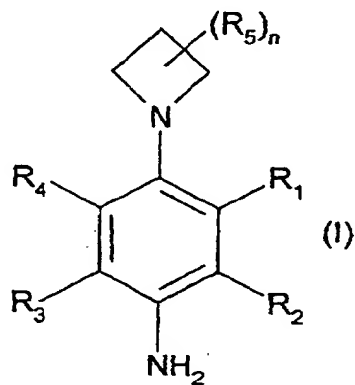
☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Cadre III TEXTE DE L'ABREGE (suite du point 5 de la première feuille)

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I) et (II) à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture et le kit de teinture mettant en oeuvre cette composition, ainsi que de nouvelles paraphénylènediamines à groupement azétidinyle.



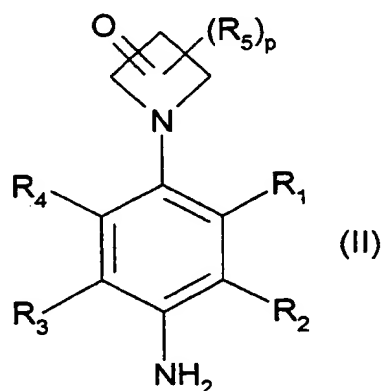
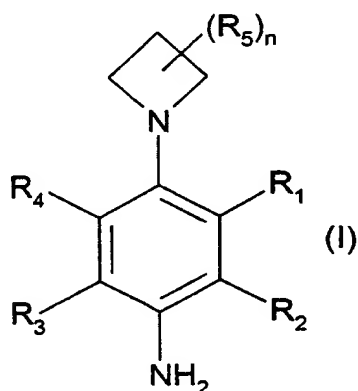
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet WO 98/01106 et EP-A-0 943 614, ainsi que dans les modèles d'utilité DE 299 01 593 et DE 299 02 262 d'utiliser certains dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle à titre de bases d'oxydation, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques. Cependant ces composés ne donnent pas toujours satisfaction notamment en ce qui concerne la puissance des colorations obtenues, leur sélectivité ou bien encore leur résistance aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques sur lesquelles sont réalisées ces colorations.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certains dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) définies ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, mais en outre qu'ils conduisent à des colorations particulièrement puissantes et peu sélectives. Ils permettent de plus d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formule (I) et (II) suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :



**COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES
DERIVES DE PARAPHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT AZETIDINYLE**

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture et le kit de teinture mettant en œuvre cette composition, ainsi que de nouvelles paraphénylènediamines à groupement azétidinyle.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

dans lesquelles :

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkényle en C_2-C_6 ; un radical alcynyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy en C_1-C_6 ; un radical carbamyle ; un radical O-CO-NH₂ ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)amino ; un radical dialkyl(C_1-C_6)amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio ; un radical formyle ; un radical CH=NHR₆ ; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;
- R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;
- n est un nombre entier compris entre 1 et 4 inclusivement ; de préférence compris entre 1 et 3,
- p est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque $n = 1$ et que R_5 représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R_1 à R_4 représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R_1 à R_4 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque $n = 1$, et que R_5 représente un atome d'hydrogène, et que R_2 et R_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R_1 ou R_4 représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical alkoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , alors l'autre radical R_1 ou R_4 ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et peu sélectives, présentant en outre d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des

différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention permettent de plus d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs.

5

Dans les formules (I) et (II) ci-dessus, les atomes d'halogène sont choisis parmi le brome, le chlore, l'iode et le fluor, et l'expression alkyle en C₁-C₆ signifie une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, acylamino, carbamate, uréido, ou bien encore par un hétérocycle saturé ou insaturé à 5 ou 6 chaînons. Les radicaux hydroxy et/ou amino contenus dans ladite chaîne alkyle pouvant eux-mêmes être substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₆.

10

15 Parmi les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et (II) ci-dessus, utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer :

20

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- 25 - la 2-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- 30 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- 35 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
- la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
- la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;

- la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-fluoro-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-4-oxo-2-carboxylique ;
 - 1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-3-ol
 - 1-(4-Amino-phenyl)-3-methyl-azetidin-3-ol
 - 5 [1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-2-yl]-méthanol
 - [1-(4-Amino-phenyl)-4-hydroxymethyl-azetidin-2-yl]-méthanol
- et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi ces dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et (II), on préfère plus particulièrement :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
 - 15 - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
 - le 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - 20 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - 1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-3-ol
 - 1-(4-Amino-phenyl)-3-methyl-azetidin-3-ol
 - 25 - [1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-2-yl]-méthanol
 - [1-(4-Amino-phenyl)-4-hydroxymethyl-azetidin-2-yl]-méthanol
- et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

35 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de

40

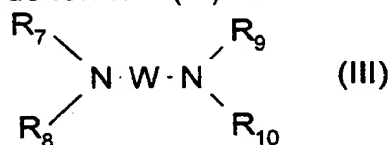
propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

5 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

10 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

15 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



25 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₇, R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

30 Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs colorants de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les composés de formules (I) et/ou (II).

35

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2-méthyl 3-amino 6-méthyl phénol, la 3,5-diamino 2,6-diméthoxypyridine, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 1-2'-hydroxyéthylamino 3'-méthylènedioxy benzène, le 1-méthyl 2,6 bis(2'-hydroxyéthylamino)benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des composés de formules (I) et/ou (II) telles que définis ci-dessus et des coupleurs définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle, et qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines différentes des composés de formules (I) et (II) conformes à l'invention, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl

paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

10 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme
— la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la
20 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino
25 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-
30 3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

35

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le

4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), (II), coupleurs et bases d'oxydation additionnelles) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des

silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

15 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

20 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

25 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite
30 appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

35 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes parmi lesquelles on

peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

5 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement
10 utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

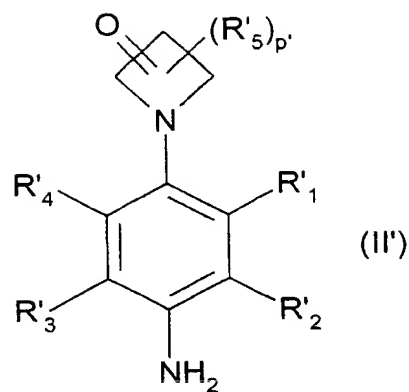
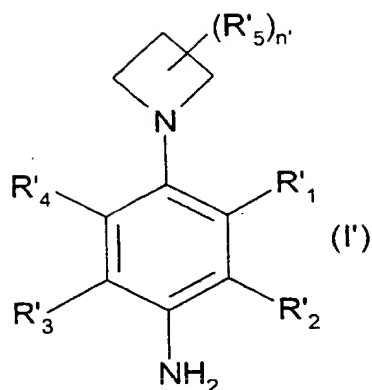
La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

15 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que
25 définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Certains dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules
30 (I) et (II), utilisés à titre de base d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

Ces nouveaux dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, répondent aux formules (I') et (II')
35 suivantes :



dans lesquelles :

- 5 - R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkényle en C_2-C_6 ; un radical alcynyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy en C_1-C_6 ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical
- 10 amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)amino ; un radical dialkyl(C_1-C_6)amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio ; un radical formyle ; un radical $CH=NHR'_6$; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi
- 15 l'oxygène, l'azote et le soufre ;

- R'_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou
- 20 de soufre ;

- n' est un nombre entier compris entre 1 et 4 inclusivement ; de préférence compris entre 1 et 3,

- p' est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

25

étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque $n' = 1$ et que R'_5 représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'_1 à R'_4 représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R'_1 à R'_4 est différent d'un atome d'hydrogène ;

- dans la formule (I), lorsque $n' = 1$, et que R'_5 représente un atome d'hydrogène, et que R'_2 et R'_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'_1 ou R'_4 représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical alkoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , alors l'autre radical R'_1 ou R'_4 ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué ;

à l'exclusion :

- de la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
- de la 3-fluoro-4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2[1,3]-dioxolan-2-yl-4-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-carboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester méthane sulfonique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester toluène-4-sulfonique ;

Les composés spécifiquement exclus de l'objet des formules (I') et (II') ci-dessus sont connus dans le domaine pharmaceutique, notamment comme agents antimicrobiens, (voir en particulier la demande de brevet WO 99/12914 et Nicolaus et al, Helvetica Chim. Acta, Vol48, Fascicule n°8, (1965), N°200-201, pages 1867-1885).

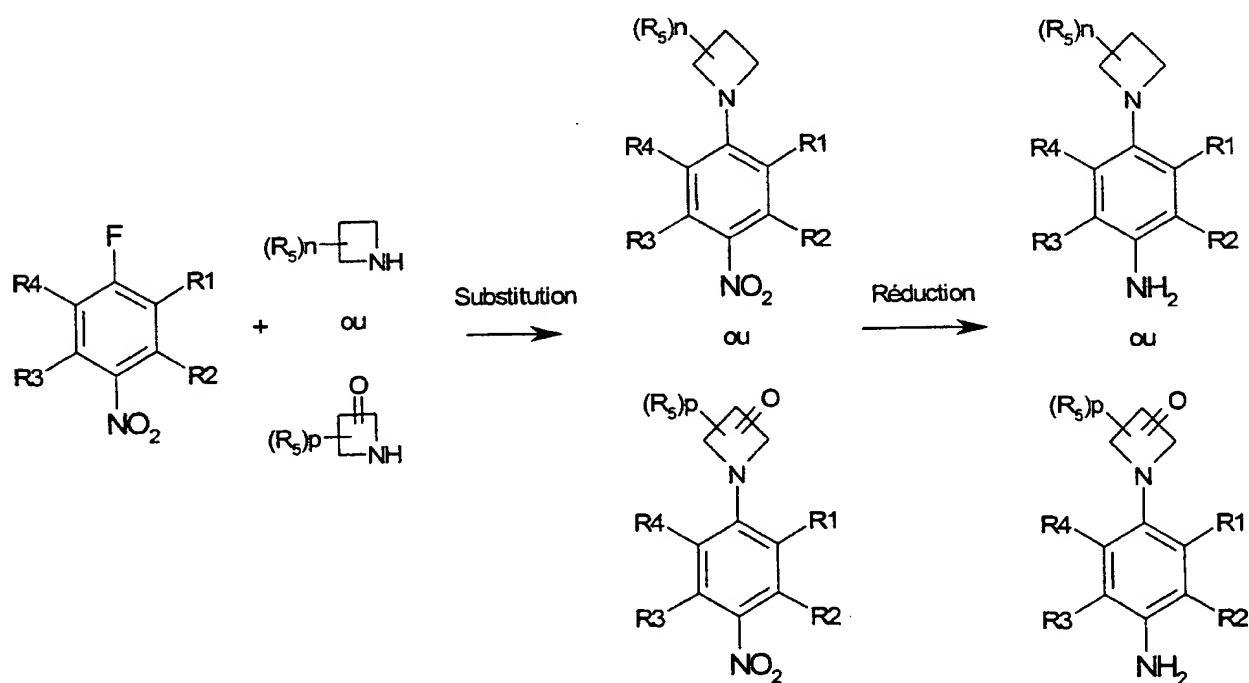
Parmi les composés de formules (I') et (II') ci-dessus, on peut notamment citer :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 2-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - 5 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
 - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
 - 10 - 1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-3-ol
 - 1-(4-Amino-phenyl)-3-methyl-azetidin-3-ol
 - [1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-2-yl]-méthanol
 - [1-(4-Amino-phenyl)-4-hydroxymethyl-azetidin-2-yl]-méthanol
- et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Les sels d'addition avec un acide des composés de formules (I') et (II') peuvent être choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

20 Les composés de formules (I') et (II') conformes à l'invention peuvent être préparés selon le schéma de synthèse suivant :



Pour l'étape de substitution, on peut utiliser des méthodes bien connues dans la littérature consistant par exemple à effectuer une réaction de substitution d'une amine de type azétidinyle sur un dérivé benzénique de type p-halogéno nitrobenzène comme par exemple un p-fluoro nitrobenzène. On utilise des méthodes classiques de substitution telles que décrites dans la littérature. On peut s'inspirer par exemple des méthodes décrites dans les références suivantes :

- Tetrahedron, 51(22), 6167, 1995
- 10 - Synthesis, 12, 1147, 1990
- J. Med. Chem., 33(7), 2045, 1990
- J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 6, 1331, 1988
- J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 3, 549, 1988
- Liebigs Ann. Chem, 4, 343, 1988
- 15 - Chem. Pharm. Bull., 33(5), 1826, 1985

Les dérivés nitrés ainsi obtenus peuvent être réduits selon des méthodes connues, voir en particulier R. Hemmer, W. Lürken, dans Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", vol.E16d, p 815ff. On préférera utiliser des métaux comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou le nickel (Ni) en présence de donneur d'hydrogène comme le formiate d'ammonium, l'acide formique ou encore le cyclohexène à la place de l'hydrogène (S.Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 91, 1988). On pourra également utiliser des métaux comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou le fer (Fe), en milieu acide tel que l'acide chlorhydrique aqueux ou l'acide acétique aqueux, éventuellement avec addition d'un solvant organique comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofuranne.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I), (II), (I') et (II'), ci-dessus à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1 : Synthèse de la 4-azétidin-1-yl-phénylamine

5 a) Première étape : préparation de la 1-(4-nitro-phényl)-azétidine

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule d'introduction et d'un thermomètre, on a introduit 20 ml d'éthanol, 20 mmole de 1-fluoro-4-nitrobenzène et on a coulé 22 mmole d'azétidine en 10 minutes. On a maintenu
10 l'agitation pendant 1 heure.

On a filtré le produit qui a cristallisé, on l'a essoré, lavé à l'alcool et séché sous vide.

On a récupéré le produit attendu sous la forme d'aiguilles d'un composé jaune brillant avec un rendement de 73%.

15

b) Deuxième étape : réduction de la 1-(4-nitro-phényl)-azétidine

2.5 g de 1-(4-nitro-phényl)-azétidine obtenu ci-dessus à l'étape précédente ont été réduits dans des conditions de transfert d'hydrogène dans 30 ml d'éthanol et 30 ml de cyclohexène en présence de 1g de palladium sur charbon contenant 5%
20 d'eau.

Le milieu réactionnel a été porté au reflux pendant une heure, le catalyseur a été éliminé par filtration et deux équivalents d'acide chlorhydrique ont été ajoutés à zéro degré. Le composé réduit a cristallisé par dilution à l'éther diisopropylique.

Après séchage, on a récupéré le produit attendu sous la forme d'un composé
25 blanc, avec un rendement de 93%.

L'analyse RMN ¹H (CD₃OD) δ ppm était la suivante : 2,59 (2H, multiplet) ; 4,43 (4H, triplet) ; 7,48 (4H, multiplet)

30 Exemple 2 : Synthèse du sel de tartrate de 1-(4-aminophényl)-3-hydroxy-3-méthylazétidine

Etape A : préparation du 1-chloro-2,3-époxy-2-méthylpropane

35 Dans un réacteur de 1 litre, on ajoute 73,5 ml (0,75 mole) de chlorure de méthallyle dans 375 ml d'eau puis 133,5 g (1eq) de N-bromosuccinimide sous bonne agitation à la température ambiante.

Après 1 nuit, on refroidit le mélange à 10 °C et on ajoute de la soude aqueuse à 50% (0,75 mole) à une vitesse telle que la température se maintienne entre 20 et 25 °C.

Après 2 heures sans agitation, on sépare la phase organique inférieure, on sèche sur sulfate de sodium (10g) et on concentre la phase organique. On obtient 53,3g (67%) de produit brut.

Entre temps, on extrait la phase aqueuse par du dichlorométhane, on sèche sur du sulfate de sodium et on concentre. On obtient 23 g supplémentaire de produit brut. Le produit brut rassemblé est distillé (60°C / 65mb) pour donner en final 37,8g d'un liquide incolore soit un rendement de 47%.

Etape B: préparation du chlorhydrate de 1-diphénylméthyl-3hydroxy-3-méthylazétidine

On ajoute 28g (0,263 mole) de 1-chloro-époxy-2-méthylpropane à une solution de 48,2g (1 eq) de diphényl méthylamine dissous dans 120 ml de méthanol. On agite 3 jours à la température ambiante puis 3 jours au reflux. On refroidit puis on filtre le précipité blanc obtenu. On lave à l'acétone puis on sèche sous vide sur potasse pour obtenir 46,2g (61%) de chlorhydrate de 1-Diphénylméthyl-3-hydroxy-3-méthylazétidine.

- Analyse élémentaire (C₁₇H₂₀NOCl ; PM=289,804)

	% C	% H	% N	% O	% Cl
Théorie	70,46	6,96	4,83	5,52	12,23
Trouvé	70,36	6,96	5,19	5,89	12,04

Etape C: préparation du 1-(4-nitrophényl)-3-hydroxy-3-méthylazétidine

On dissout 36g (0,124 mole) de 1-Diphénylméthyl-3-hydroxy-3-méthylazétidine dans 450 ml de méthanol puis on ajoute 15g de Pd(OH)₂ (20% en poids). On place l'ensemble sous une pression d'hydrogène de 10 bars à la température de 25°C pendant 2 heures. On filtre ensuite le catalyseur et on évapore le solvant jusqu'à l'obtention d'une huile biphasique. On dilue l'huile obtenue dans 100 ml de N-méthylpyrrolidone et on ajoute 17,5g (1 eq) de 4-fluoronitrobenzène suivi par 42,9g (2.5eq) de carbonate de potassium. On chauffe le mélange à 95°C pendant 5 heures puis on le verse dans 1L d'eau. On filtre et on lave à l'eau le précipité jaune obtenu. On sèche sous vide sur de la potasse et on réempate dans l'éther

de pétrole le produit brut. On filtre, on lave à l'éther de pétrole et on sèche pour obtenir 22g (85%) de 1-(4-nitrophényl)-3-hydroxy-3-méthylazétidine.

- Analyse élémentaire (C₁₀H₁₂NO₃, PM=208,216)

	% C	% H	% N	% O
Théorie	57,69	5,81	13,45	23,05
Trouvé	57,29	5,72	13,27	23,08

Etape D : préparation du sel de tartrate de 1-(4-aminophényl)-3-hydroxy-3-méthylazétidine

Dans un hydrogénéateur, on introduit 20,8g (0,1 mole) de 1-(4-nitrophényl)-3-hydroxy-3-méthylazétidine en suspension dans 200 ml d'éthanol en présence de 4g de palladium sur charbon humide. Le mélange est hydrogéné sous une pression de 6 bars à la température ambiante pendant une durée de 3 heures.

Après filtration du catalyseur sous azote, le filtrat est recueilli dans une solution d'éthanol à 96° contenant 15,1g (1eq) d'acide-L-tartrique. On filtre le précipité, on lave à l'isopropanol et on sèche sous vide pour obtenir 25,9g (79%) de sel de tartrate de 1-(4-aminophényl)-3-hydroxy-3-méthylazétidine.

- Spectre de masse (TSQ 700 ; ESI-ID) : m/z = 179 (MH)⁺
- Analyse élémentaire (PM = 328,319 ; C₁₄H₂₀N₂O₇)

	% C	% H	% N	% O
Théorie	51,22	6,14	8,53	34,11
Trouvé	50,61	6,44	8,23	34,74

Exemple 3 : préparation du sel de tartrate de 1-(4-aminophényl)-3-hydroxyazétidine

Etape 1 : préparation du chlorhydrate de 1-diphénylméthyl-3-hydroxyazétidine

On obtient ce composé selon le mode opératoire de l'exemple 2, étape B, à partir de 88g (0,480 moles) de diphénylméthylamine et de 1 équivalent d'épichlorhydrine. On obtient 68g de chlorhydrate de 1-diphénylméthyl-3-hydroxyazétidine, soit un rendement de 51%.

EXEMPLES	14	15	16	17
[1-(4-amino-phényl)-3-hydroxy-3-méthyl azetidine	$6 \cdot 10^{-3}$ mol.	$6 \cdot 10^{-3}$ mol.	$6 \cdot 10^{-3}$ mol.	$6 \cdot 10^{-3}$ mol.
Résorcine	-	-	0,66	-
1-méthyl-4-amino-phénol	-	0,74	-	-
1-β-hydroxyéthoxy-2,4-diamino-benzène, 2HCl	-	-	-	1,45
Support de teinture	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p	100 g	100 g	100 g	100 g

Support de teinture mis en œuvre dans les exemples ci dessus.

- 5 - Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,7 g M.A.
 - Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
 - Acide oléique 3,0 g
 - Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination Ethomeen 012 par la Société AKZO 7,0 g
 10 - Lauryl amino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
 - Alcool oléique 5,0 g
 - Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
 15 - Propylèneglycol 3,5 g
 - Alcool éthylique 7,0 g
 - Dipropylèneglycol 0,5 g
 - Monométhyléther de propylèneglycol 9,0 g
 - Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % de M.A. 0,46g M.A.
 20 - Acétate d'ammonium 0,8 g
 - Antioxydant, séquestrant, q.s.
 - Parfum, conservateur, q.s.
 - Solution aqueuse d'ammoniaque à 20 % de NH_3 10,0 g.
- 25 Au moment de l'emploi, on mélange chacune des compositions poids pour poids avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes (6% en poids), de pH 3. On obtient un mélange de pH 9,8.

- On applique ce mélange sur des cheveux gris naturels (BN) ou permanentés (BP)
 30 à 90 % de blancs, pendant 30 minutes.

Après rinçage, lavage au shampooing, rinçage et séchage, chaque mèche est évaluée avant et après la teinture dans le système $L^*a^*b^*$, au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA®, (Illuminant D65).

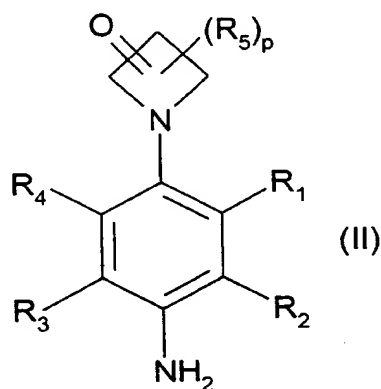
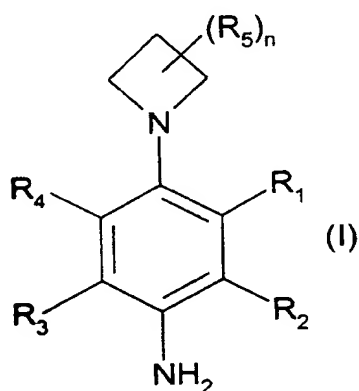
Dans le système $L^* a^* b^*$, les trois paramètres désignent respectivement l'intensité (L^*), la nuance (a^*) et la saturation (b^*). Selon ce système, plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire ou peu intense. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense. a^* et b^* indiquent deux axes de couleurs, a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant

	L^*	a^*	b^*		L^*	a^*	b^*
Ex.4/BN	40,15	2,6	6,48	Ex.4/BP	30,89	3,82	4,02
Ex.5/BN	37,7	4,22	7,74	Ex.5/BP	30,69	4,95	7,24
Ex.6/BN	34,18	2,08	-0,35	Ex.6/BP	27,35	2,34	-1,13
Ex.7/BN	27,39	-0,49	-12,39	Ex.7/BP	22,05	1,33	-9,77
Ex.8/BN	32,12	9,39	-5,19	Ex.8/BP	24,67	8,51	-6,75
Ex.9/BN	42,14	3,89	6,29	Ex.9/BP	33,60	4,57	3,56
Ex.10/BN	38,39	5,28	9,84	Ex.10/BP	29,88	5,49	7,85
Ex.11/BN	32,03	2,62	-1,01	Ex.11/BP	25,61	2,05	-0,24
Ex.12/BN	24,06	1,76	-12,70	Ex.12/BP	20,25	2,41	-8,18
Ex.13/BN	28,34	10,65	-6,20	Ex.13/BP	22,49	9,15	-7,04
Ex.14/BN	41,46	3,20	5,67	Ex.14/BP	42,44	3,04	4,68
Ex.15/BN	39,50	4,62	8,70	Ex.15/BP	30,08	5,35	7,67
Ex.16/BN	32,06	9,92	-5,58	Ex.16/BP	33,79	10,54	-5,50
Ex.17/BN	23,19	1,63	-13,18	Ex.17/BP	24,93	1,09	-12,41

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formule (I) et (II) suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans lesquelles :

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkényle en C_2-C_6 ; un radical alcynyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy en C_1-C_6 ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)amino ; un radical dialkyl(C_1-C_6)amino ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio ; un radical formyle ; un radical $CH=NHR_6$; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;

- R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;

- n est un nombre entier compris entre 1 et 4 inclusivement ;
- p est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

5 étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque $n = 1$ et que R_5 représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R_1 à R_4 représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R_1 à R_4 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- 10 - dans la formule (I), lorsque $n = 1$, et que R_5 représente un atome d'hydrogène, et que R_2 et R_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R_1 ou R_4 représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical alkoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , alors l'autre radical R_1 ou R_4 ne peut
- 15 représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué,

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle n est compris entre 1 et 3.

20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que dans les formules (I) et (II), les atomes d'halogène sont choisis parmi le brome, le chlore, l'iode et le fluor.

25 4. Compositions selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) ou (II) sont choisis parmi :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- 30 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 2-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- 35 - l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;

- l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
 - 5 - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
 - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
 - 10 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-fluoro-phénylamine ;
 - l'acide 1-(amino-phényl)-azétidin-4-oxo-2-carboxylique ;
 - 1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-3-ol
 - 1-(4-Amino-phenyl)-3-methyl-azetidin-3-ol
 - [1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-2-yl]-méthanol
 - 15 - [1-(4-Amino-phenyl)-4-hydroxymethyl-azetidin-2-yl]-méthanol
- et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules

- 20 (I) ou (II) sont choisis parmi :
- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
 - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
 - 25 - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
 - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
 - le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
 - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - 30 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
 - 1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-3-ol
 - 1-(4-Amino-phenyl)-3-methyl-azetidin-3-ol
 - 35 - [1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-2-yl]-méthanol
 - [1-(4-Amino-phenyl)-4-hydroxymethyl-azetidin-2-yl]-méthanol
- et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyl)oxy benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines différentes des

composés de formules (I) et (II) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 4, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

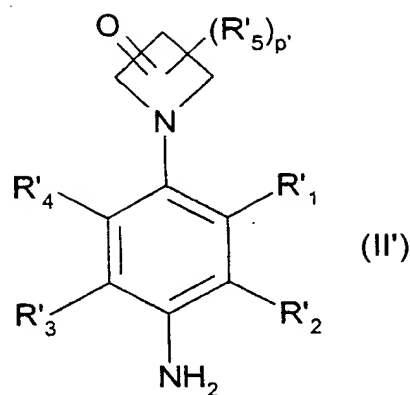
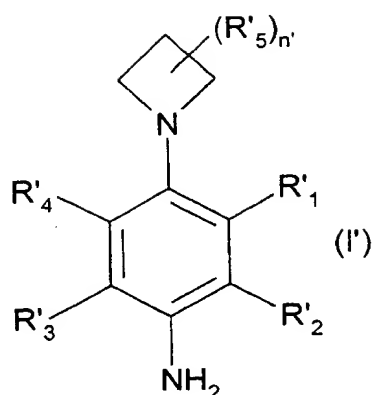
10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

15 15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans
20 une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

25 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

30 17. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

18. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I') et (II') suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans lesquelles :

- 5 - R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkényle en C_2 - C_6 ; un radical alcynyle en C_2 - C_6 ; un radical alcoxy en C_1 - C_6 ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical amino ; un
10 radical alkyl(C_1 - C_6)amino ; un radical dialkyl(C_1 - C_6)amino ; un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6)carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C_1 - C_6 ; un radical cyano ; un radical alkyl(C_1 - C_6)thio ; un radical formyle ; un radical $CH=NHR'_6$; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi
15 l'oxygène, l'azote et le soufre ;

- R'_6 représente un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou
20 de soufre ;

- n' est un nombre entier compris entre 1 et 4 inclusivement ;
- p' est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

25 étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque $n' = 1$ et que R'_5 représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'_1 à R'_4 représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R'_1 à R'_4 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque $n' = 1$, et que R'_5 représente un atome d'hydrogène,
30 et que R'_2 et R'_3 représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des

radicaux R₁ ou R₄ représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical alkoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, alors l'autre radical R₁ ou R₄ ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué,

5 à l'exclusion :

- de la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
- de la 3-fluoro-4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2-oxo-azétidin-3,3-
10 dicarboxylique ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2[1,3]-dioxolan-2-yl-4-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4 oxo-azétidin-2-carboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester méthane
15 sulfonique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester toluène-4-sulfonique ;

19. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle selon

20 la revendication 18, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- 25 - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 2-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- 30 - le 2-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- 35 - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;

- la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
 - 1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-3-ol
 - 1-(4-Amino-phenyl)-3-methyl-azetidin-3-ol
 - 5 - [1-(4-Amino-phenyl)-azetidin-2-yl]-méthanol
 - [1-(4-Amino-phenyl)-4-hydroxymethyl-azetidin-2-yl]-méthanol
- et leurs sels d'addition avec un acide.

20. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle selon
10 la revendication 18 ou 19, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

21. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 18 à 20 dans
15 lesquels n est compris entre 1 et 3.

22. Utilisation des dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I), (II), (I') et (II') tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 18 à 20, à titre de base d'oxydation pour la teinture
20 d'oxydation des fibres kératiniques.

9/890856

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/41724 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 7/13**,
C07D 205/04, 205/08

Bois Colombes (FR). **FADLI, Aziz** [FR/FR]; 5, allée des
Maraîchers, F-77500 Chelles (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR00/03433

(74) Mandataire : **FEVRIER, Murielle**; L'Oreal, D.P.I., 6, rue
Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
7 décembre 2000 (07.12.2000)

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
99/15570 8 décembre 1999 (08.12.1999) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

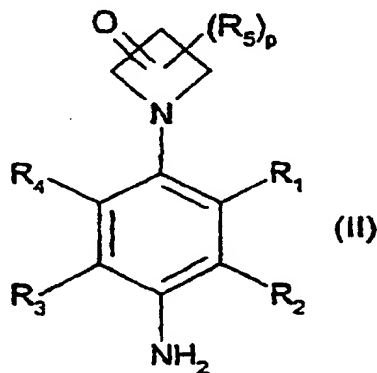
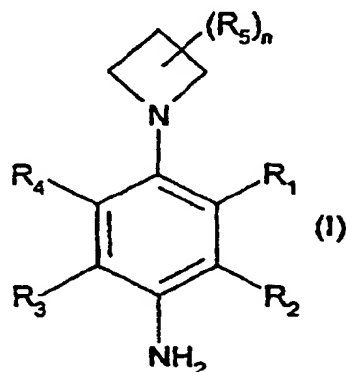
(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **TERRA-
NOVA, Eric** [FR/FR]; 129, rue Victor Hugo, F-92270

(54) Title: COMPOSITIONS FOR DYEING KERATINIC FIBRES, CONTAINING PARAPHENYLENEDIAMINE DERIVATIVES WITH AN AZETIDINYL GROUP

(54) Titre : COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DÉRIVÉS DE PARAPHENYLENEDIAMINE À GROUPEMENT AZETIDINYLE



(57) Abstract: The invention relates to novel compositions for oxidation dyeing keratinic fibres, containing at least one paraphenylenediamine derivative with an azetidinyl group of formulae (I) and (II) as the oxidation base; to the dyeing method and to the dyeing kit for using the inventive composition. The invention also relates to novel paraphenylenediamines with an azetidinyl group.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I) et (II) à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture et le kit de teinture mettant en oeuvre cette composition. ainsi que de nouvelles paraphénylènediamines à groupement azétidinyle.

WO 01/41724 A3



RECEIVED
JAN 14 2002
TC 1700



**(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:** 20 décembre 2001

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03433

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 299 02 262 U (WELLA AG) 6 May 1999 (1999-05-06) cited in the application claim 1 ---	1
A	DE 299 01 593 U (WELLA AG) 8 April 1999 (1999-04-08) cited in the application claim 1 ---	1
X	B.J.R.NICOLAUS ET AL: "Über eine neue allgemeine Synthese von 3,3-disubstituierten 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-(benzo(b)1,4-diazepi n)-2-onen durch Ringerweiterung 3,3-disubstituierter 1-(o-Aminophenyl)-azetidin-2-one" HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 48, no. 8, 1965, pages 1867-1885, XP002146457 BASEL CH example 9; table 2 ---	18
A	WO 96 13502 A (UPJOHN CO ; HUTCHINSON DOUGLAS K (US); BARBACHYN MICHAEL R (US); TA) 9 May 1996 (1996-05-09) page 34 ---	18
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1999-229211 XP002146419 "New thiourea derivatives are antimicrobial agents" & JP 11 158164 A (HOKURIKU), 15 June 1999 (1999-06-15) abstract ---	18
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 1, 4 January 1988 (1988-01-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 5724x, T. GIZUR ET AL: "Simple and condensed beta-lactams. IV. Synthesis of some 1-(o- and p-nitrophenyl)- and 1-(p-aminophenyl)-2-azetidinones and derivatives of the 2,2a,3,4-tetrahydro-1H-azeto(1,2-a)quinoxal- ine ring system" page 541; XP002146418 abstract & ACTA CHIM. HUNG., vol. 120, no. 3, 1985, pages 191-200, --- -/--	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13 C07D205/04 C07D205/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 943 614 A (WELLA AG) 22 September 1999 (1999-09-22) cited in the application claim 1	1
A	DE 197 28 336 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8 January 1998 (1998-01-08) claim 1	1
A	WO 98 01106 A (BITTNER ANDREAS JOACHIM ;SCHWARZKOPF GMBH HANS (DE); KLEEN ASTRID) 15 January 1998 (1998-01-15) cited in the application claim 1	1
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2001

Date of mailing of the international search report

27/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03433

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 12914 A (HOKURIKU PHARMACEUTICAL ;YOSHIDA TOSHIHIKO (JP); TOKUYAMA RYUKOU () 18 March 1999 (1999-03-18) page 47 -page 48; examples 25,26 -----	18
E	WO 01 09134 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ;NOVARTIS AG (CH); MATTES HENRI (FR);) 8 February 2001 (2001-02-08) page 27, line 9 - line 14 -----	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03433

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0943614	A	22-09-1999	DE 19812059 C BR 9901111 A JP 11292842 A US 6042620 A	23-09-1999 25-04-2000 26-10-1999 28-03-2000
DE 19728336	A	08-01-1998	NONE	
WO 9801106	A	15-01-1998	DE 19728147 A EP 0912160 A JP 2000514073 T	18-06-1998 06-05-1999 24-10-2000
DE 29902262	U	06-05-1999	DE 19812058 C BR 9901020 A EP 0963982 A JP 11323165 A US 6132475 A	07-10-1999 09-05-2000 15-12-1999 26-11-1999 17-10-2000
DE 29901593	U	08-04-1999	DE 19822041 A BR 9906440 A WO 9959527 A EP 1051143 A	23-12-1999 11-07-2000 25-11-1999 15-11-2000
WO 9613502	A	09-05-1996	AU 694271 B AU 3625495 A BR 9509136 A CA 2200433 A CZ 9701217 A EP 0788498 A FI 971774 A HU 77602 A JP 10508017 T NO 971946 A NZ 293741 A PL 319873 A RU 2134692 C SK 49497 A	16-07-1998 23-05-1996 21-07-1998 09-05-1996 16-07-1997 13-08-1997 25-04-1997 29-06-1998 04-08-1998 25-06-1997 26-06-1998 01-09-1997 20-08-1999 14-01-1998
JP 11158164	A	15-06-1999	AU 9001598 A WO 9912914 A	29-03-1999 18-03-1999
WO 9912914	A	18-03-1999	AU 9001598 A JP 11158164 A	29-03-1999 15-06-1999
WO 0109134	A	08-02-2001	AU 6567700 A	19-02-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No

PCT/FR 00/03433

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13 C07D205/04 C07D205/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 943 614 A (WELLA AG) 22 septembre 1999 (1999-09-22) cité dans la demande revendication 1	1
A	DE 197 28 336 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8 janvier 1998 (1998-01-08) revendication 1	1
A	WO 98 01106 A (BITTNER ANDREAS JOACHIM ;SCHWARZKOPF GMBH HANS (DE); KLEEN ASTRID) 15 janvier 1998 (1998-01-15) cité dans la demande revendication 1	1
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/03433

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 299 02 262 U (WELLA AG) 6 mai 1999 (1999-05-06) cité dans la demande revendication 1 ---	1
A	DE 299 01 593 U (WELLA AG) 8 avril 1999 (1999-04-08) cité dans la demande revendication 1 ---	1
X	B.J.R.NICOLAUS ET AL: "Über eine neue allgemeine Synthese von 3,3-disubstituierten 2,3,4,5-Tetrahydro-1H-(benzo(b)1,4-diazepi n)-2-onen durch Ringerweiterung 3,3-disubstituierter 1-(o-Aminophenyl)-azetidin-2-one" HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 48, no. 8, 1965, pages 1867-1885, XP002146457 BASEL CH exemple 9; tableau 2 ---	18
A	WO 96 13502 A (UPJOHN CO ; HUTCHINSON DOUGLAS K (US); BARBACHYN MICHAEL R (US); TA) 9 mai 1996 (1996-05-09) page 34 ---	18
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1999-229211 XP002146419 "New thiourea derivatives are antimicrobial agents" & JP 11 158164 A (HOKURIKU), 15 juin 1999 (1999-06-15) abrégé ---	18
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 1, 4 janvier 1988 (1988-01-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 5724x, T. GIZUR ET AL: "Simple and condensed beta-lactams. IV. Synthesis of some 1-(o- and p-nitrophenyl)- and 1-(p-aminophenyl)-2-azetidinones and derivatives of the 2,2a,3,4-tetrahydro-1H-azeto(1,2-a)quinoxaline ring system" page 541; XP002146418 abrégé & ACTA CHIM. HUNG., vol. 120, no. 3, 1985, pages 191-200, ---	18
	--- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No
PCT/FR 00/03433

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 12914 A (HOKURIKU PHARMACEUTICAL ; YOSHIDA TOSHIHIKO (JP); TOKUYAMA RYUKOU () 18 mars 1999 (1999-03-18) page 47 -page 48; exemples 25,26 -----	18
E	WO 01 09134 A (NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH ;NOVARTIS AG (CH); MATTES HENRI (FR);) 8 février 2001 (2001-02-08) page 27, ligne 9 - ligne 14 -----	18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

L. ande Internationale No

PCT/FR 00/03433

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0943614 A	22-09-1999	DE 19812059 C BR 9901111 A JP 11292842 A US 6042620 A	23-09-1999 25-04-2000 26-10-1999 28-03-2000
DE 19728336 A	08-01-1998	AUCUN	
WO 9801106 A	15-01-1998	DE 19728147 A EP 0912160 A JP 2000514073 T	18-06-1998 06-05-1999 24-10-2000
DE 29902262 U	06-05-1999	DE 19812058 C BR 9901020 A EP 0963982 A JP 11323165 A US 6132475 A	07-10-1999 09-05-2000 15-12-1999 26-11-1999 17-10-2000
DE 29901593 U	08-04-1999	DE 19822041 A BR 9906440 A WO 9959527 A EP 1051143 A	23-12-1999 11-07-2000 25-11-1999 15-11-2000
WO 9613502 A	09-05-1996	AU 694271 B AU 3625495 A BR 9509136 A CA 2200433 A CZ 9701217 A EP 0788498 A FI 971774 A HU 77602 A JP 10508017 T NO 971946 A NZ 293741 A PL 319873 A RU 2134692 C SK 49497 A	16-07-1998 23-05-1996 21-07-1998 09-05-1996 16-07-1997 13-08-1997 25-04-1997 29-06-1998 04-08-1998 25-06-1997 26-06-1998 01-09-1997 20-08-1999 14-01-1998
JP 11158164 A	15-06-1999	AU 9001598 A WO 9912914 A	29-03-1999 18-03-1999
WO 9912914 A	18-03-1999	AU 9001598 A JP 11158164 A	29-03-1999 15-06-1999
WO 0109134 A	08-02-2001	AU 6567700 A	19-02-2001

EPM TC 1700

FINAL SEARCH DATE

DELIVER TO GOV'T DATE

EPM TC 1700

FINAL SEARCH DATE

DELIVER TO GOV'T DATE 12-2-03